

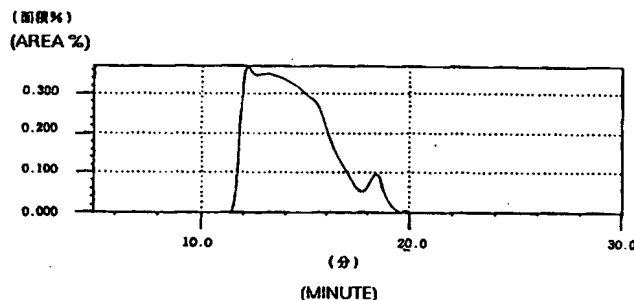
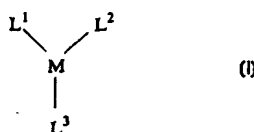


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08G 65/10	A1	(11) 国際公開番号 WO99/42513 (43) 国際公開日 1999年8月26日(26.08.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00687 (22) 国際出願日 1999年2月17日(17.02.99) (30) 優先権データ 特願平10/38343 1998年2月20日(20.02.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 宮永清一(MIYANAGA, Seiichi)[JP/JP] 川向裕志(KAWAMUKAI, Hiroshi)[JP/JP] 織田 卓(ODA, Takashi)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYETHER

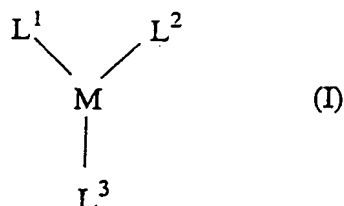
(54)発明の名称 ポリエーテルの製法



(57) Abstract

A process by which a substituted epoxide whose polymerization to a high degree has been extremely difficult or impossible is easily polymerized to efficiently obtain a polyether having a high degree of polymerization. The process comprises polymerizing a substituted epoxide (excluding propylene oxide and epihalohydrins) by ring-opening polymerization in the presence of a rare earth metal compound represented by formula (I) and a reducing compound to obtain a polyether. In said formula, M represents a rare earth element selected among Sc, Y, and lanthanide metals, and L^1 , L^2 and L^3 each represents a ligand combining with oxygen.

これまで高重合度化が極めて困難又は不可能であった置換エポキシドを容易に重合せしめ高重合度のポリエーテルを効率的に得る方法の提供する。即ち、一般式 (I) で表される希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、置換エポキシド (但しプロピレンオキシド及びエピハロヒドリンを除く) を開環重合してポリエーテルを得る。



[式中、M は Sc、Y 又はランタニドから選ばれる希土類元素、 L^1 、 L^2 及び L^3 は酸素結合性の配位子を示す。]

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR キリシヤ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MN モンリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明細書

ポリエーテルの製法

技術分野

本発明は化粧品分野及び化学品分野において有用な高重合度ポリエーテルの製法及び新規なポリエーテルに関する。

従来、置換エポキシドを開環重合させる場合、置換基からの原子引き抜きに由来する連鎖移動で生成物の分子量は一般に大きく低下する。プロピレンオキシド及びエピハロヒドリンは例外的に重合性の低下が顕著でなく、触媒系の選択によっては分子量が数百万に達することもあり得るが、その他の置換エポキシドでは収率良く高重合度ポリエーテルを得ることはできなかった。長鎖アルキル基やシリコン鎖等の嵩高い置換基を有するエポキシドや、電子吸引性の高いフッ素アルキル鎖を置換基に有するエポキシドの場合、これは特に顕著である。即ち、エポキシドの重合触媒としては一般的に高活性であるとされる、有機アルミニウム－水－アセチルアセトン系触媒や有機亜鉛－水系触媒等の配位アニオン系触媒をもってしても、これらを収率良く重合することはできなかった。また、グリシドールのような反応性の高い水酸基を有するエポキシドは配位アニオン系触媒を失活させるため、水酸基を保護することなく高重合度化することはできなかった。

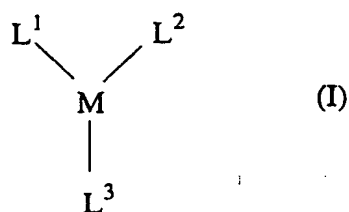
近年、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はエピクロロヒドリンの重合触媒として、希土類金属化合物を含有する組成物を使用した例、例えば、① *Inorg. Chim. Acta*, Vol.155, 263(1989)、② *Polymer J.*, Vol.22, 326(1990)、③ *Macromol. Chem. Phys.*, Vol.196, 2417(1995) がある。これらは何れも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はエピクロロヒドリンの重合を試みたもの

で、①では数平均分子量285 万のポリエチレンオキシドが、②では粘度平均分子量（重量平均分子量に近い値が得られるとされる）79万～165 万のポリエピクロロヒドリンが、③では数平均分子量7万～98万（重量平均分子量12万～377万）のポリプロピレンオキシドが得られたとされているが、その重合度は、従来の配位アニオン系触媒と比べて同程度であって、これら従来触媒を使用してプロピレンオキシド及びエピハロヒドリン以外の置換エポキシド（以下、置換エポキシドと言う）を重合した場合、高重合度のポリエーテルが得られなかったことを考慮すれば、従来触媒と同程度の性能しか示さなかった希土類金属化合物が置換エポキシドから高重合度ポリエーテルを得る場合の有用な触媒になるとは予想されていなかった。

発明の開示

本発明の課題は、これまで高重合度化が極めて困難又は不可能であった、プロピレンオキシド及びエピハロヒドリン以外の置換エポキシドを容易に重合させ、高重合度のポリエーテルを効率的に得る方法を提供することにある。

本発明は、一般式（I）で表される希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、置換エポキシド（但しプロピレンオキシド及びエピハロヒドリンを除く）を開環重合するポリエーテルの製法及びそれにより得られる新規なポリエーテルを提供する。



〔式中、

M : Sc、Y 又はランタニドから選ばれる希土類元素を示す。

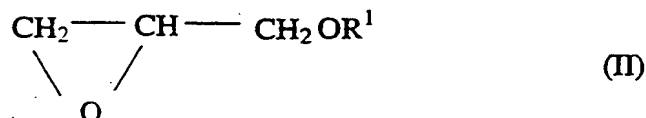
L^1, L^2, L^3 : 同一又は異なって、酸素結合性の配位子を示す。]

発明の実施の形態

(1) 置換エポキシド

本発明の置換エポキシドは置換基を有するエチレンオキシドを意味し、次のものが例示される。

(1-1) 一般式 (II) で表される化合物。



[式中、

R^1 : 置換基を有していてもよい炭素数 1~50 の炭化水素基を示すか、炭素数 1~30 のアシル基を示すか、炭素数 1~30 のアルキルスルホニル基もしくは炭素数 6~30 のアリールスルホニル基を示すか、又は $-(\text{AO})_n-R^2$ で表わされる基を示す。

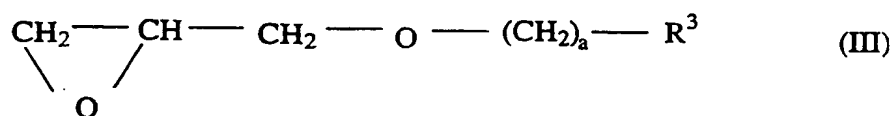
ここで R^2 は置換基を有していてもよい炭素数 1~30 の炭化水素基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基もしくは炭素数 6~30 のフルオロアリール基を示すか、又は珪素数 1~500 のシロキシシリル基を示す。A は炭素数 2~3 のアルキレン基を示す。n は 1~1000 の数を示す。]

ここで R^1 における置換基を有していてもよい炭化水素基の好ましい例として、炭素数 1~42 のアルキル基もしくはアルケニル基又は炭素数 6~42 のアリール基が例示される。炭化水素基の置換基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基 (炭素数 1~30)、アミノ基 (ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、アミド基、トリアルキルアンモニウム基、ジアルキルアンモニウム基、アルキルアンモニウ

ム基、アンモニウム基、エステル基、カルボキシ基、アシル基（炭素数 1～30）、シリル基、シロキシ基、ニトロ基、アリールスルホニル基、シアノ基、ホスホニル基（以下、「本発明の置換基」という）等が例示される。この場合におけるアルキル基は炭素数 1～30である。

アシル基の好ましい例として総炭素数 4～22のアシル基が例示され、このアシル基における炭化水素基はアルケニル基でもよい。また R¹は、炭素数 1～30のスルホニル基でもよい。この具体例としてベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、ニトロベンゼンスルホニル基等が例示される。

（1-2）一般式（III）で表わされる化合物。



〔式中、

R³：置換基を有していてもよい炭素数 1～30のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基又は炭素数 6～30のフルオロアリール基を示す。

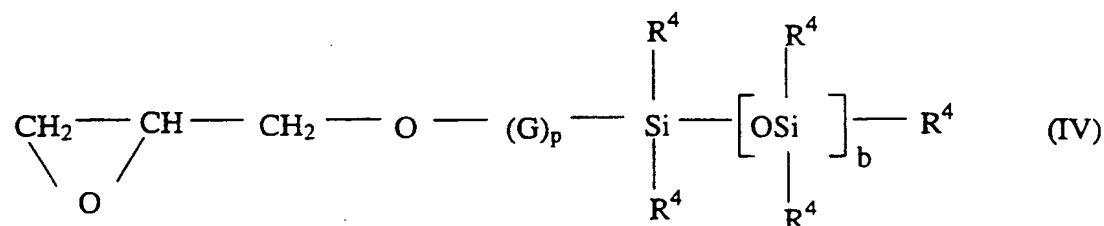
a：0～20の数を示す。〕

aは好ましくは0～4の数である。R³基として、好ましくはトリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ノナフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロドデシル、パーフルオロ-3-メチルブチル、パーフルオロ-5-メチルヘキシル、パーフルオロ-7-メチロクチル、パーフルオロ-9-メチルデシル、1, 1-ジフルオロメチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、4H-オクタフルオロブチル、5H-デカフルオロペンチル、6H-ドデカフルオロヘキシル、8H-ヘキサデカフルオロオクチル、10H-イコサフルオロデシル、トリフルオロエテニル、パーフルオロフェニルが例

示される。R³における置換基の好ましい例として、前記の「本発明の置換基」が挙げられる。

置換エポキシド (III) において a = 0, R³基が炭素数 1 ~ 30 のパーフルオロ基の化合物がさらに好ましい。

(1-3) 一般式 (IV) で表わされる化合物。



[式中、

R⁴ : 同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示すか、又は珪素原子数 1 ~ 200 のシロキシ基を示す。

G : 置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基を示すか、又はアリーレン基を示す。

b : 複数の数の平均値として 1 ~ 500 の数を示すか、又は単一の数として 1 ~ 20 の整数を示す。

p : 0 又は 1 の数を示す。]

ここで、R⁴基が置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基である場合、その置換基として、エステル基、アミド基、アミノ基、水酸基、ポリオキシアルキレン基等が挙げられる。

R⁴基として好ましくは炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基や、直鎖又は分岐鎖の珪素原子数 1 ~ 100 のシロキシ基が例示され、さらに好ましくはメチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等が例示される。

R⁴基がシロキシ基である場合、そのシロキシ基における珪素原子に結合する基は、メチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等である。

好ましい(G)_p基として、 $p = 0$ であるか、又は $p = 1$ であって、G基がメチレン基、エチレン基、トリメチレン基等のアルキレン基やフェニレン基等である場合が例示できる。合成の容易さの点からメチレン基、トリメチレン基の場合が特に好ましい。

一般式(IV)において、 b はシロキシ基の鎖長を示すが、その鎖長は分布を有していてもよいし、又は単一鎖長であってもよい。特に b が1～20の場合、単一鎖長のシロキシ鎖を有するポリエーテルを選択的に得ることが可能である。

本発明のポリエーテルの外観性状、弾性率、溶媒に対する溶解性等の物性は b 値によって大きく変化するが、この現象は b 値が小さいほど顕著である。また、 b 値が小さいほどポリエーテルの親水性が高くなる。

(1-4) グリシドール。

第(1-1)～(1-4)項で例示した置換エポキシドはこれらのうち2種以上を共重合できる。また、これらのうち1種以上と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及び／又はエピクロロヒドリン等、他のエポキシ化合物とを共重合することができる。さらに、これらのうち1種以上とアニオン重合性モノマーとを共重合することができる。このようなモノマーとして、スチレン、ビニルナフタレン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、ビニルピリジン、メチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、エピスルフィド、4又は6又は7員環ラクトン類、5又は6員環カーボネート類、ラクタム類、環状

シリコン類等が例示できるが、より好ましくは、スチレン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、メチルメタクリレート、 β -ラクトン、ヘキサメチルシクロトリシロキサンである。

(2) 置換エポキシド開環重合

本発明で用いられる一般式(I)で表される希土類金属化合物において、MとしてはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luが挙げられるが、この中でも、重合活性及び経済性の点からSc、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Luが好ましい。

また、 L^1 、 L^2 、 L^3 は酸素結合性の配位子であって、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、ブトキシ基、アリロキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基、2-メトキシプロポキシ基、トリフルオロエトキシ基、2, 4-ペンタンジオネート基(アセチルアセトネート基)、トリフルオロペンタンジオネート基、ヘキサフルオロペンタンジオネート基、6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオネート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート基、チエノイルトリフルオロアセトネート基、フロイルトリフルオロアセトネート基、ベンゾイルアセトネート基、ベンゾイルトリフルオロアセトネート基、アセテート基、トリフルオロアセテート基、メチルアセトアセテート基、エチルアセトアセテート基、メチル(トリメチル)アセチルアセテート基、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネート基、メチルスルホネート基、トリフルオロメチルスルホネート基、ジメチルカルバメート基、ジエチルカルバメート基、ニトリト基、ヒドロキサマート基や、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、

ニトリロ三酢酸、アゾメテンH等の酸素結合性キレート剤等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

これらの中では、重合活性及び経済性の点から、1-プロポキシ基、2, 4-ペンタンジオネート基（アセチルアセトネート基）、トリフルオロペンタンジオネート基、ヘキサフルオロペンタンジオネート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート基、アセテート基、トリフルオロアセテート基が好ましい。

希土類金属化合物は、例えば、希土類金属ハロゲン化物、酸化物、水酸化物、あるいは硝酸塩と、前記酸素結合性配位子又はその配位子を与える前駆体化合物との反応で簡便に合成できる。これらは、予め合成、精製の上用いても良いし、重合系中で希土類金属化合物と、前記酸素結合性配位子又はその配位子を与える前駆体化合物とを混合して用いても良い。

また、希土類金属化合物は、必要に応じて適当な担体に担持して用いることができる。担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、粘土鉱物等の層状珪酸塩、活性炭、金属塩化物、その他無機担体、有機担体の何れを用いても良い。また、担持方法についても特に制限はなく、公知の方法を適宜利用できる。

また、希土類金属化合物は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルホスフィン等の電子供与性配位子を含有していても良い。

希土類金属化合物の使用量は、該化合物の重合能力並びに置換エポキシドの重合能や使用量、また、目的とする重合度や重合系に存在する重合阻害性物質の総量により、適宜決定すればよい。高度に精製された重合系での重合反応の場合、置換エポキシドのモル数に対し、好ましくは0.000001～10当量、より好ましくは0.0001～1当量、さらに好ましくは0.0002～0.5当量である。0.000001当量以上

では高い重合活性が得られ、また、10当量以下では低分子量重合体の生成を抑制することができる。

本発明で用いる還元性化合物は、一般式(Ⅰ)で表される3価の希土類金属化合物の全て、又はその一部を還元せしめ、重合活性の極めて高い希土類金属種を発生させるための還元能力を有する化合物であれば何でも良く、(1)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、又はこれらと水の二元系触媒、又はこれにアルコール又はキレート化合物を添加した三元系触媒、(2)アルミニウムトリアルコキシド、(3)ジアルキルアルミニウムアルコキシド、(4)ジアルキルアルミニウムヒドリド、(5)アルキルアルミニウムジアルコキシド、(6)メチルアルミノキサン、(7)有機アルミニウム硫酸塩、(8)ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物と水の二元系触媒又はこれにアルコール又はキレート化合物を添加した三元系触媒、(9)亜鉛アルコキシド、(10)メチルリチウム、ブチルリチウム等の有機リチウム化合物及びこれらと水の混合物、(11)ジアルキルマグネシウム、グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物及びこれらと水の混合物や、その他の還元能を有する有機、無機化合物を用いることができる。これらの中では、上記触媒(1)、(6)、(8)又は(11)が適度な還元能を有しており好ましい。

これらの還元性化合物は、希土類金属化合物と予め混合、反応させた上用いても良いし、重合系中で混合して用いても良い。なお、予め混合、反応させた上用いる際は、適当な温度下に保持、熟成させて用いても良く、この熟成操作によりさらに重合活性を高めることができる。

還元性化合物の使用量は、その還元能力、並びに希土類金属化合物の種類や使用量により適宜決定すればよい。還元性化合物が、アルミニウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム等の金属を含有してなる化合物の場合、その金属種の使用モル

数は、希土類金属種の使用モル数に対して、好ましくは0.001～200当量、より好ましくは0.01～100 当量であり、0.1～50当量であることが特に好ましい。0.001当量以上では高い重合活性が得られ、200 当量以下では低分子量重合体の生成を抑制することができる。

本発明を実施するに当たっては、置換エポキシドを、一般式 (I) で表される希土類金属化合物と還元性化合物を用いて重合させればよい。重合温度は-78～220 °C、特に-30～160 °C の範囲が望ましい。重合温度域において融解状態にある置換エポキシドの重合は、無溶媒下で行うことも可能だが、通常は不活性な溶媒中に行うことが望ましい。

かかる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン等の炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素や、N, N-ジメチルスルホキシド、また、これらの混合物が挙げられる。これら重合溶媒は通常、十分に脱水、脱気して用いるのが良い。

また、重合温度域において気体状態にある置換エポキシドの重合は、置換エポキシド気流中で行うこともできる。

本発明の重合反応は、酸素を排した条件下で行うのが望ましい。窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、脱気減圧下、脱気溶媒蒸気封入下、又は置換エポキシド気流中に行うのが望ましい。重合圧力には特に制限はなく、常圧、減圧ないし加圧いずれでもよい。

本発明の重合反応は、任意の混合方式で行うことができ、置換エポキシド、希土類金属化合物並びに還元性化合物の三者を一度に混合して用いても良いし、予

めこれらのうち一者又は二者を含む系に残りの二者又は一者を加えても良い。

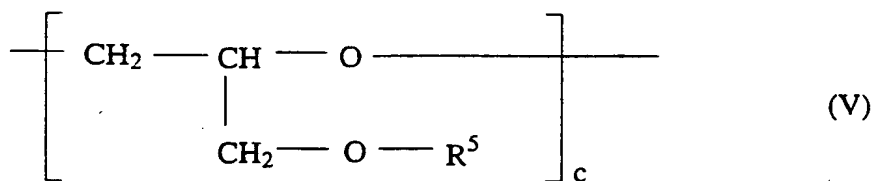
本発明を実施するに当たって、置換エポキシドは、これらのうち1種以上を用いることができる。また、これらと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び／又はエピクロロヒドリン等、他のエポキシ化合物を併用することができる。2種以上の置換エポキシドを用いる際は、これらを同時に混合して用いても良いし、順次重合系に導入してブロックポリマーを得ることもできる。

さらに、本発明を実施するに当たっては、置換エポキシドのうち1種以上と、エポキシド以外のアニオン重合性モノマーの1種以上を併用することができる。これらは同時に混合して用いても良いし、順次重合系に導入しても良い。

(3) ポリエーテル

このようにして得られたポリエーテルを例示すれば次の通りである。

(3-1) 一般式(V)で表わされるポリエーテル。



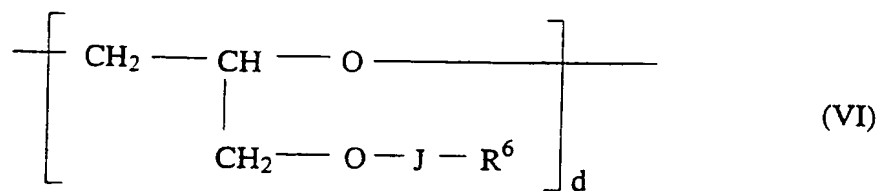
[式中、

R^5 ：置換基を有していてもよい炭素数8～50の炭化水素基を示す。

c ：平均値が150以上の数を示す。]

ここで R^5 は好ましくは炭素数8～42のアルキル基又はアルケニル基である。置換基を有する場合、置換基は「本発明の置換基」である。 c は好ましくは200～1,000,000である。

(3-2) 一般式(VI)で表わされるポリエーテル。



[式中、

R^6 : 炭素数 2~30 のフルオロアルキル基を示す。

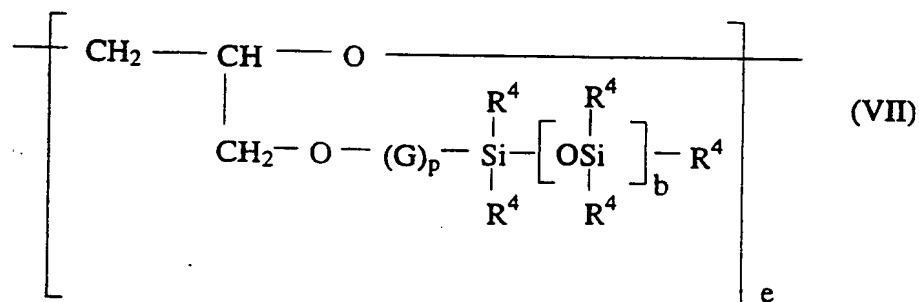
J : 炭素数 1~20 のアルキレン基を示す。

d : 平均値が 5 以上の数を示す。]

ここで、 R^6 基は好ましくはパーフルオロアルキル基、又は炭素数 4~12 のフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 4~12 のパーフルオロアルキル基である。又、 R^6 基において、少なくとも 1 個の末端基が $-\text{CF}_2\text{H}$ 基であり、且つ R^6 基から $-\text{CF}_2\text{H}$ 基を除いた残基がパーフルオロアルキレン基であるポリエーテルも好ましい例として挙げられる。例えば、末端に水素原子を 1 つ有する ωH -パーフルオロアルキル基である。

J は好ましくは炭素数 1~5 のアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、またはトリメチレン基である。d は好ましくは 20~2,000,000、さらに好ましくは 100~1,000,000 である。

(3-3) 一般式 (VII) で表わされるポリエーテル。



[式中、

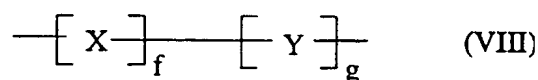
R^4 、 G 、 b 、 p ：第(1-3)項の一般式(IV)で規定した意味を表わす。

e ：平均値が5以上の数を示す。]

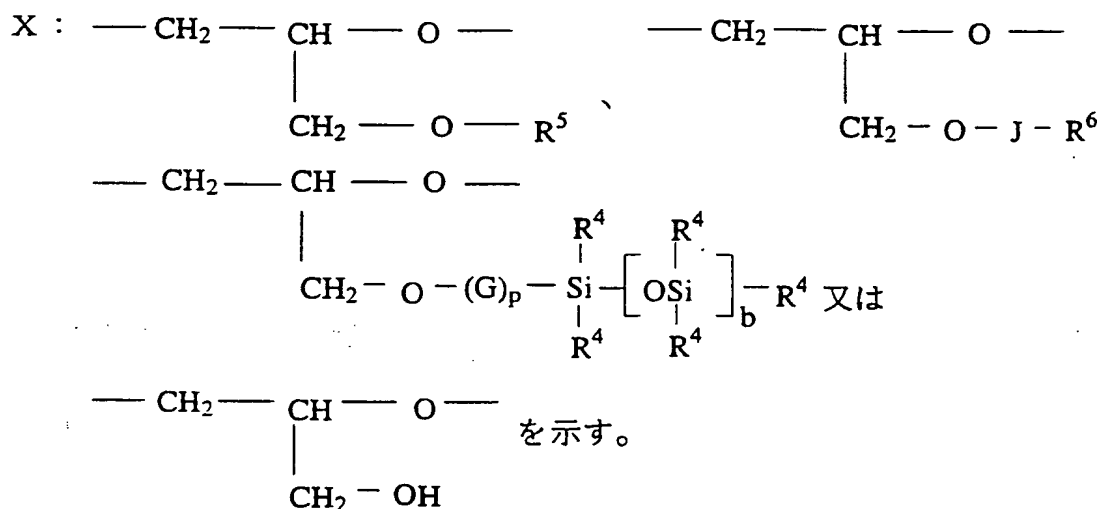
ここで、 R^4 、 G 、 b 、 p についての好ましい例は、第(1-3)項の一般式(IV)で記載したものが挙げられる。

e は好ましくは10~1,000,000である。

(3-4)一般式(VIII)で表わされるポリエーテル。



[式中、



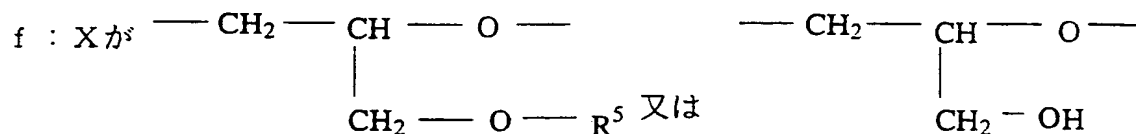
ここで、 R^5 は第(3-1)項の一般式(V)で規定した意味を示す。 R^6 、 J は第(3-2)項の一般式(VI)で規定した意味を示す。 R^4 、 G 、 b 、 p は第(1-3)項の一般式(IV)で規定した意味を示す。

$\text{Y: } \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{---O---R}^7 \end{array} \text{ もしくは } \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---O---} \\ | \\ \text{R}^8 \end{array} \text{を示す}$
 か、 X で表わされる基を示す(但し X と Y が同一の場合を除く)か、又は置換エ

ポキシド以外のアニオン重合性モノマー由来の基を示す。この場合においてYは複数の種類であってもよい。

ここで、 R^7 は炭素数1～7の炭化水素基を示すか、又はトリアルキル（アルキル基は炭素数1～4）シリル基を示す。

R^8 は水素原子を示すか、又は炭素数1～22の炭化水素基もしくはハロゲン置換炭化水素基を示す。



の場合、150以上の数を示し、Xがそれ以外の基の場合5以上の数を示す。

g : 5以上の数を示す。]

ここでアニオン重合性モノマー由来の基とは第1項記載の、第(1-1)～(1-4)項の置換エポキシドと共重合し得るアニオン重合性モノマー由来の基のことである。

一般式(VIII)で表わされる共重合体は、二元系以上である。一般式(VIII)においてXとYはランダム型になっていてもよいしブロック型になっていてもよい。

fは好ましくは150～1,000,000、gは好ましくは10～1,000,000である。

図面の簡単な説明

図1は、ステアリルグリシジルエーテル重合体のNMRチャートである。

図2は、ステアリルグリシジルエーテル重合体のDSCチャートである。

図3は、ステアリルグリシジルエーテル重合体の動的粘弾性チャートである。

図4は、シリコーンエポキシド(1)重合体の200MHz ^1H NMRチャートである。

図5は、シリコーンエポキシド(1)重合体のGPC溶出曲線チャートである。

図6は、シリコーンエポキシド重合体の動的粘弾性チャートである。

図7は、(ステアリルグリシジルエーテル/オクチルエーテル)共重合体のNMRチャートである。

実施例

触媒調整並びに重合操作は、乾燥窒素雰囲気下で行った。各種の溶媒は乾燥後、蒸留、脱気したものを使用した。希土類金属化合物及びその他の無機化合物は、市販高純度品をそのまま使用した。メチルアルモキサシ(以下、MAOと略記する)と溶液(ここで用いたのはトルエン溶液で、アルミニウム濃度は10.2重量%)及びジエチル亜鉛は市販品をそのまま使用した。

触媒調整例1

サマリウムトリイソプロポキシド0.9296gを秤量し、ベンゼン23.83mLを加え攪拌した。攪拌下に室温でMAO溶液5.06mL(6当量)を滴下し、触媒A(Sm/AI(モル比)=1/6)を調整した。

触媒調整例2

サマリウムトリス(テトラメチルヘプタンジオネート)0.5192gを秤量し、トルエン7.20mLを加え、加温攪拌した。室温まで放冷後、攪拌下にMAO溶液0.22mL(1当量)を滴下し、触媒B(Sm/AI(モル比)=1/1)を調整した。

触媒調整例3

イットリウムトリス（テトラメチルヘプタンジオネート）0.3181 gを秤量し、トルエン4.96 mLを加え、加温攪拌した。室温まで放冷後、攪拌下にMAO溶液0.14 mL（1当量）を滴下し、触媒C（Y／Al（モル比）= 1／1）を調整した。

触媒調整例4

サマリウムトリス（トリフルオロアセテート）0.3096 gを秤量し、トルエン9.70 mLを加え、加温攪拌した。室温まで放冷後、攪拌下にMAO溶液0.30 mL（1当量）を滴下し、触媒D（Sm／Al（モル比）= 1／1）を調整した。

触媒調整例5

ベンゾイルトリフルオロアセトン0.6485 gを2 mLの95%エタノールに溶解し、攪拌ながら水酸化ナトリウム0.12 gを蒸留水2 mLに溶解したものを添加した。20分後、得られた淡黄色溶液に、硝酸ランタン六水和物0.4330 gの50%エタノール溶液（3 mL）を滴下した。溶媒留去後に得られた固形物を水洗した後、70℃で24時間減圧乾燥した。

上記で得られたランタン化合物に、トルエン9.11 mLを加え攪拌した。ここにMAO溶液0.89 mL（3当量）を滴下し、触媒E（La／Al（モル比）= 1／3）を調整した。

触媒調整例6

サマトリウムトリス（テトラメチルヘプタンジオネート）0.7002 gを秤量し、トルエン7.73 mLを加え、加温攪拌した。

ジエチル亜鉛 0.20 mL をトルエン 2.00 mL に溶解し、氷冷しながら攪拌下に、グリセロール 0.073 mL を添加した。室温にて 30 分攪拌後、再度氷冷し、先のサマリウム溶液を添加した。これを 60°C で 1 時間熟成し、触媒 F (Sm/Zn (モル比) = 1/2) を得た。

合成例 1

窒素気流下、2-(パーフルオロオクチル)エタノール 50.0 g とエピクロロヒドリン 20.0 g にテトラアンモニウムトリブロミド 1.74 g を加え、ヘキサン 65 mL 中、40°C で 10 分間反応させた。液温を 45°C 以下に保ったまま、48% NaOH 水溶液 13 g を滴下し、さらに 5 時間加熱攪拌した。放冷後、反応液をイオン交換水で洗浄し、乾燥、これを減圧下に蒸留して、3-(1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシロキシ)-1,2-エポキシプロパンを得た。

合成例 2

窒素雰囲気下、氷冷したテトラヒドロフラン (以下、THF) 360 mL に n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.556 M) 144.5 mL を加え、乾燥後蒸留精製したテトラメチルシラノール 25.0 mL を滴下した。室温で 20 分攪拌後、ヘキサメチルシクロトリシロキサン 100 g (2 当量) を予め THF 260 mL に溶解した溶液を添加し、室温で 12 時間攪拌した。反応液を氷冷し、クロロジメチルシラン 122.5 mL (5 当量) を滴下して、さらに室温にて 2 時間攪拌した後、溶媒と過剰のクロロジメチルシラン、生じた塩化リチウムを除去すると、無色液体として、シリコンヒドリドが得られた。NMR 分析によれば、1 分子に含有される平均珪素原子数は、8.02 であった。

上記で得たシリコンヒドリドと過剰量のアリルグリシジルエーテルから、ヒドロシル化反応により、ジメチルシリコン鎖を有するシリコンエポキシド(1)を得た。これは、一般式(IV)に於いて、 $G = \text{トリメチレン}$ 、 $p = 1$ 、 $R^4 = \text{メチル}$ 、 $b = 7.02$ として与えられる。

合成例 3

合成例2の過程で得られたシリコンヒドリドから、低沸点のシリコンヒドリドを、 75°C 、 26.7 Pa で除去した。NMR分析によれば、1分子に含有される平均珪素原子数は、 8.72 であった。

こうして得たシリコンヒドリドと過剰量のアリルグリシジルエーテルから、ヒドロシル化反応により、ジメチルシリコン鎖を有するシリコンエポキシド(2)を得た。これは、一般式(IV)に於いて、 $G = \text{トリメチレン}$ 、 $p = 1$ 、 $R^4 = \text{メチル}$ 、 $b = 7.72$ として与えられる。

合成例 4

ヘキサメチルシクロトリシロキサンを 100 g (2当量)のかわりに 50 g (1当量)用いること以外は、合成例2と同様の方法により、シリコンヒドリドを得た。これを 50°C 、 40 Pa で減圧蒸留し、1H-ウンデカメチルペンタシロキサンを得た。

これと、過剰量のアリルグリシジルエーテルから、ヒドロシル化反応により、ジメチルシリコン鎖を有するシリコンエポキシド(3)を得た。これは、単一組成のシリコンエポキシドであり、一般式(IV)に於いて、 $G = \text{トリメチレン}$ 、 $p = 1$ 、 $R^4 = \text{メチル}$ 、 $b = 4.00$ として与えられる。

実施例1 ポリ(ステアリルグリシジルエーテル):一般式(V)において $R^5 =$ ステアリル、 $c = 430$ 。

ステアリルグリシジルエーテル3.266gを窒素置換した容器に取り、トルエン5.7mLを加え溶解させる。これに、触媒A1.00mLを添加した後、容器を封栓し、攪拌しながら130℃で重合した。

10時間後、容器を開封し、反応液を少量の希塩酸を加えたアセトン100mLに添加した。析出した白色固体を80℃で24時間減圧乾燥し、ポリエーテルを得た。収率85%。

このポリエーテル1.00gを3mLのクロロホルムに溶解し、これを少量の希塩酸を加えたアセトン60mLに添加した。析出した白色固体を80℃で24時間減圧乾燥し、白色固体のポリエーテルを得た。

GPC分析(130℃、*o*-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算分子量)によれば数平均分子量(M_n)=14万、重合平均分子量(M_w)=161万であった。測定はウォーターズ社製150C型を使用し、カラムは昭和電気社製Shodex HT-806M×1本、Shodex HT-803×2本を使用した。以下の実施例、比較例において130℃で測定したときは、この条件で行った。

NMR(重クロロホルム溶液)チャートを図1に示す。測定はBRUKER社製AC200P型を使用した。

DSC(図2)測定並びに動的粘弾性測定(図3)によればポリエーテルは63℃に側鎖融点を有し、84℃で均一に融解する結晶性ポリマーであった。DSC測定はPerkinelmer社製DSC7を使用し、動的粘弾性はマイティー計測制御社製DVA-225を使用した。

実施例2 ポリ(ステアリルグリシジルエーテル):一般式(V)において $R^5 =$

ステアリル、 $c = 640$ 。

重合を 100°C で24時間行うこと以外は、実施例1記載の方法と同様にして、ポリエーテルを得た。収率84%。白色固体。

GPC分析(130°C)によれば、 $M_n = 21$ 万、 $M_w = 235$ 万であった。

実施例3 ポリ(ステアリルグリシジルエーテル)：一般式(V)において $R^5 =$ ステアリル、 $c = 830$ 。

触媒Aの代わりに触媒Bを用いること以外は、実施例1記載の方法と同様にして、ポリエーテルを得た。収率99%。白色固体。

GPC分析(130°C)によれば、 $M_n = 27$ 万、 $M_w = 220$ 万であった。

実施例4 ポリ(ラウリルグリシジルエーテル)：一般式(V)において $R^5 =$ ラウリル、 $c = 820$ 。

置換エポキシドにラウリルグリシジルエーテル2.422gを用い、触媒Aの代わりに触媒Bを用いること以外は、実施例1記載の方法と同様にして、ポリエーテルを得た。収率100%。白色固体。GPC分析(130°C)によれば、 $M_n = 20$ 万、 $M_w = 190$ 万であった。

実施例5 ポリ(メチルグリシジルエーテル)：一般式(V)において $R^5 =$ メチル、 $c = 2700$ 。

メチルグリシジルエーテル0.881gを窒素置換した容器に取り、ベンゼン8.1mL加え溶解させる。これに、触媒C1.00mLを添加した後、容器を封栓し、攪拌しながら 120°C で重合した。

6時間後、容器を開封し、反応液を少量の希塩酸を加えたジイソプロピルエー

テル／ヘキサン（容積比 1／1）混合溶媒 100 mL に添加した。析出した粘稠体を 80℃ で 24 時間減圧乾燥し、ポリエーテルを得た。収率 93%。微黄色ゴム状固体。

GPC 分析（25℃、クロロホルム、ポリスチレン換算）； $M_n = 24$ 万、 $M_w = 161$ 万であった。測定は東ソー社製 CCPD 型ポンプ＋昭和電工社製 SE-51 型示差屈折計を使用し、カラムは東ソー社製 GMHHR-H、GMHXL、GMPWXL＋GMPWXL、AC-G＋GMHHR-H＋GMHHR-H を使用した。以下の実施例で 25℃ で測定したときは、この条件で行った。

DSC、動的粘弾性測定により、ポリエーテルは 25℃ で非晶質であることが示された。

実施例 6 ポリ〔3-（1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチロキシ）-1, 2-エポキシプロパン〕：一般式（VI）において $R^6 = 4$ H-オクタフルオロブチル、J = メチレン、 $d = 1430$ 。

サマトリウムトリス（テトラメチルヘプタンジオネート）7.00 g を秤量し、トルエン 450 mL を加えて加熱溶解した。室温まで放冷後、MAO 溶液 17.83 mL を滴下した。20 分後、3-（1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチロキシ）-1, 2-エポキシプロパン 192.2 g を加え、容器を封栓し、攪拌しながら 130℃ で 3 時間重合を行った後、開封し、希塩酸で重合を停止させた。室温まで冷却後、析出した固体を濾取し、トルエンでよく洗浄した後、減圧乾燥した。これをエタノール 4 L に加熱溶解させた後、グラスフィルターで濾過し、濾液をイオン交換水に投じた。析出した固体を 80℃ で 24 時間減圧乾燥し、無色ゴム状固体ポリエーテルを得た。収率 94%。

GPC 分析（25℃、50 mmol/L 酢酸／THF、ポリスチレン換算）に

よれば $M_n = 41$ 万、 $M_w = 142$ 万であった。

実施例7 ポリ〔3-(1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニロキシ)-1, 2-エポキシプロパン〕：一般式(VI)において $R^6 = 8H$ -ヘキサデカフルオロオクチル、 $J =$ メチレン、 $d = 250$ 。

置換エポキシドに、3-(1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニロキシ)-1, 2-エポキシプロパン 244.1 g を用いること以外は、実施例5記載の方法と同様にして微黄色固体のポリエーテルを得た。収率93%。

GPC (25℃、50 mmol/L 酢酸/THF、ポリスチレン換算) によれば、 $M_n = 12$ 万、 $M_w = 218$ 万であった。

実施例8 ポリ〔3-(1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシロキシ)-1, 2-エポキシプロパン〕：一般式(VI)において $R^6 =$ パーフルオロオクチル、 $J =$ エチレン、溶媒に溶解しないので d は測定不可。

合成例1で得た3-(1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシロキシ)-1, 2-エポキシプロパン 5.202 g を窒素置換した容器に取り、トルエン 5.7 mL を加え溶解させる。これに、触媒 D 1.00 mL を添加した後、容器を封栓し、攪拌しながら 130℃ で3時間重合した。容器を開封し、希塩酸で重合を停止させ、室温まで冷却後、析出した固体を濾取し、トルエンで洗浄した。これを 80℃ で24時間減圧乾燥し、微黄色固体のポリエーテルを得た。収率100%。

実施例9 ポリエーテルシリコーン：一般式(VII)において $R^4 =$ メチル、 $G =$ トリメチレン、 $p = 1$ 、 $b = 7.02$ 、 $e \geq 28000$ 。

合成例2で得たシリコーンエポキシド(1) 7.089 gを窒素置換した容器に取り、トルエン9.9 mLを加え溶解させる。これに、触媒E 3.00 mLを添加した後、容器を封栓し、攪拌しながら130℃で重合した。

6時間後、容器を開封し、反応液を少量の希塩酸を加えたアセトン500 mLに添加した。析出した白色ゲルを乾燥の後、クロロホルムに溶解し、少量の希塩酸を加えたアセトンに投じて生じるゲルを80℃で24時間減圧乾燥した。収率64%。わずかに白濁した柔軟固体。ポリエーテルは、ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、熱THF等の溶媒に可溶であり、副反応による架橋構造を有しないことが確認された。

200 MHz ^1H NMR (重クロロホルム) 測定によりポリエーテルが側鎖にシリコーン鎖を有することが確認された(図4)。

排除限界分子量が2000万のGPC分析(25℃、クロロホルム、ポリスチレン換算)により、ポリエーテルの一部はこの排除限界分子量を超えることが示された(図5)。

実施例10 ポリエーテルシリコーン：一般式(VII)において R^4 =メチル、 G =トリメチレン、 $p=1$ 、 $b=7.72$ 、 $e \geq 2600$ 。

触媒B、合成例3で得たシリコーンエポキシド(2) 7.608 gを用い実施例9記載の方法により重合、精製した。収率86%。ポリエーテルは非常に柔軟な流動体透明固体であった。ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、熱THF等の溶媒に可溶であり、副反応による架橋構造を有しないことが確認された。

NMR (重クロロホルム) 測定により、ポリエーテルが側鎖にシリコーン鎖を有することが確認された。また、排除限界分子量が2000万のGPC分析(25℃、クロロホルム、ポリスチレン換算)により、ポリエーテルの一部はこの排

除限界分子量を超えることが確認された。

DSC測定によると、ポリエーテルは非晶性であり、ガラス転移点は -114.8°C であった。動的粘弾性測定($-180\sim 100^{\circ}\text{C}$)結果(図6)に示すが、 25°C 付近での弾性率は、 10^3Pa のオーダーであり、極めて柔軟であることがわかった。因みに、分子量500万のポリエチレングリコールの 25°C 付近での弾性率は、 $\sim 10^8\text{Pa}$ 、ポリジメチルシリコーン〔信越シリコーン社製；X-21-7784B($M_n=28$ 万)〕の 25°C 付近での弾性率は、 $\sim 10^5\text{Pa}$ である。

実施例11 ポリエーテルシリコーン：一般式(VII)において R^4 =メチル、 G =トリメチレン、 $p=1$ 、 $b=4.00$ 。

触媒F、合成例4で得たシリコーンエポキシド(3)4.850gを用い実施例9記載の方法により24時間重合した。容器を開封し、反応液少量の希塩酸を加えたアセトン500mLに添加、これをポアサイズ0.1 μm のテフロン製メンブランフィルターで濾過した。濾液を濃縮、乾固、さらに 80°C で24時間乾燥すると、白色の脆い皮膜状重合体を得られた。収率34%。このポリエーテルは容易に粉末化する。クロロホルム、ジクロロメタンに不溶であった。

DSC測定によればポリエーテルのガラス転移点は -91.6°C であった。

また、動的粘弾性測定によると、本重合体の常温付近での弾性率は、 10^5Pa であった。

実施例12 ポリグリシドール：重合度760。

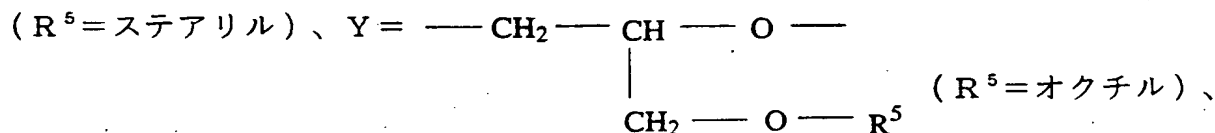
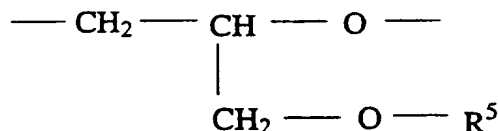
グリシドール7.408gを窒素置換した容器に取り、ジオキサン38mLを加える。これに、触媒B0.50mLを添加した後、攪拌しながら 100°C で重合した。

6時間後、反応液に少量の希塩酸を加えて重合を停止させた後、アセトン100 mLに添加した。白色固体を濾過後、イソプロピルアルコールで洗浄、80℃で24時間減圧乾燥し、ポリグリシドールを得た。収率99%。

ポリエーテル5 gを50 mLのイオン交換水に溶解し、ヒノキチオール0.05 gを加えて70℃で30分攪拌した。沈殿を濾別した後、得られた水溶液をヘキサンで洗浄し、濃縮後、イソプロピルアルコールで再沈殿精製した。乾燥後、少量の水に再度溶解し、凍結乾燥し、透明な固体を得た。

GPC分析(25℃、0.2 Mリン酸/アセトニトリル、ポリエチレングリコール換算)によると、 $M_n = 5.6$ 万、 $M_w = 6.6$ 万であった。

実施例13 ポリ(ステアリルグリシジルエーテル/オクチルグリシジルエーテル)：一般式(VIII)において、 $X =$



$f = 190、g = 280。$

トルエン210 mLに、触媒B50 mLとステアリルグリシジルエーテル(SGE)40.0 g並びにオクチルグリシジルエーテル(OG E)22.8 gを加え、容器を封栓し、攪拌しながら130℃で24時間重合した。反応液を少量の希塩酸を加えた大量のアセトンに添加し、析出した固体を80℃24時間減圧乾燥して、ポリ(ステアリルグリシジルエーテル/オクチルグリシジルエーテル)共重合体を得た。微黄色固体。収率75%。

NMR(重クロロホルム)分析によれば、ポリエーテルの組成は(SGE)/(OG E) = 62.3/37.7であった(図7)。

DSC分析によれば、ポリエーテルの融点は32.2℃であった。

GPC分析(130℃、o-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算)によれば、 $M_n = 10$ 万、 $M_w = 154$ 万であった。

実施例14 ポリ(セチルグリシジルエーテル/フェニルグリシジルエーテル)

: 一般式(VIII)において、 $X = \text{---CH}_2\text{---CH---O---}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---O---R}^5$ ($R^5 = \text{セチル}$)、
 $Y = \text{---CH}_2\text{---CH---O---}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---O---R}^7$ ($R^7 = \text{フェニル}$)、
 $f = 410$ 、 $g = 240$ 。

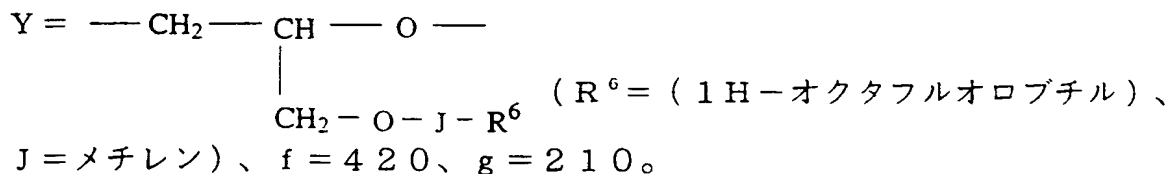
実施例13と同様にして、セチルグリシジルエーテル(CGE)111g、フェニルグリシジルエーテル(PGE)14.0gを共重合し、ポリ(セチルグリシジルエーテル/フェニルグリシジルエーテル)共重合体を得た。淡黄色固体。収率86%。

NMR(重クロロホルム)分析によれば、ポリエーテルの組成比は、(CGE)/(PGE) = 77.2/22.8であった。

GPC分析(130℃、o-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算)によれば、 $M_n = 16$ 万、 $M_w = 193$ 万であった。

実施例15 ポリ(ステアリルグリシジルエーテル/3-(1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチロキシ)-1,2-エポキシプロパン): 一般式(VIII)、

において $X = \text{---CH}_2\text{---CH---O---}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---O---R}^5$ ($R^5 = \text{ステアリル}$)、

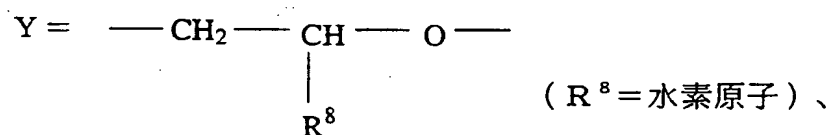
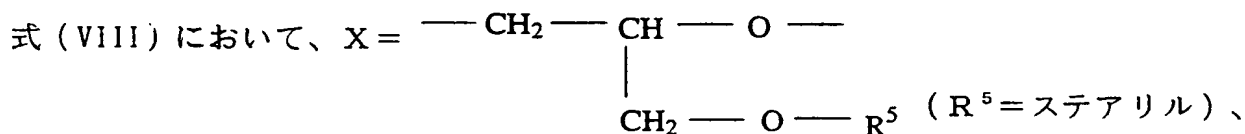


実施例13と同様にして、ステアリルグリシジルエーテル (SGE) 81.6 g、3-(1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチロキシ)-1, 2-エポキシプロパン (OFPP) 72.0 g を共重合した。淡黄色固体。収率67%。

NMR (重クロロホルム) 分析によれば、ポリエーテルの組成比は、(SGE) / (OFPP) = 69.1 / 30.9であった。

GPC分析 (130℃、o-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算) によれば、 $M_n = 20$ 万、 $M_w = 360$ 万であった。

実施例16 ポリ(ステアリルグリシジルエーテル/エチレンオキシド) : 一般

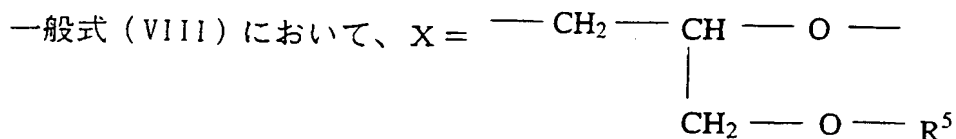


溶媒に溶解せず f、g は測定不可。

溶媒をジオキサンとすること以外は、実施例13と同様にして、ステアリルグリシジルエーテル (SGE) 19.4 g とエチレンオキシド 19.4 g を共重合し、無色固体を得た。収率53%。

NMR (重クロロホルム) 分析によれば、ポリエーテルの組成比は、(SGE) / (エチレンオキシド) = 3.2 / 96.8であった。

実施例 17 ポリ（ステアリルグリシジルエーテル／メチルメタクリレート）：



(R^5 = ステアリル)、 $Y = \text{---CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{---}$ 、 $f = 350$ 、 $g = 44$ 。

トルエン 210 mL に、触媒 B 50 mL とステアリルグリシジルエーテル (SGE) 32.6 g を加え、容器を封栓して 100°C で 6 時間重合した。40°C まで放冷後、開封してメチルメタクリレート 25.0 g を添加、封栓してさらに 120°C で 6 時間重合した。反応液を少量の希塩酸に加えた単量のアセトンに添加し、析出した固体を 80°C で 24 時間減圧乾燥して、ポリ（ステアリルグリシジルエーテル／メチルメタクリレート）共重合体を得た。無色固体。収率 61%。

NMR（重クロロホルム）分析によれば、ポリエーテルの組成比は、(SGE) / (メチルメタクリレート) = 96.3 / 3.7 であった。

GPC 分析（130°C、*o*-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算）によれば、 $M_n = 12$ 万、 $M_w = 96$ 万であった。

比較例 1

触媒 A の代わりに、トリエチルアルミニウム／水／アセチルアセトンをモル比 1 / 0.5 / 1 で混合して得た触媒の 0.1 M トルエン溶液を用いること以外は、実施例 1 記載の方法によりステアリルグリシジルエーテルを重合した。収率 6%。

GPC 分析（130°C、*o*-ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算）によれば本重合体は、 $M_n = 4$ 万、 $M_w = 10$ 万であった。

比較例 2

触媒 A の代わりに、ジエチル亜鉛／1-メトキシ-2-プロパノールをモル比 1／0.5 で混合して得た触媒の 0.1 M トルエン溶液を用いること以外は、実施例 1 記載の方法によりステアリルグリシジルエーテルを重合した。収率 87%。

GPC 分析 (130℃、 ϕ -ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算) によれば本重合体は、 $M_n = 1$ 万、 $M_w = 2$ 万であった。

比較例 3

触媒 A の代わりに、水酸化セシウム 0.75 g を用い、トルエンの代わりにジメトキシエタンを用いること以外は、実施例 1 記載の方法によりステアリルグリシジルエーテルを重合した。再沈殿操作の後、固形物は全く得られなかった。収率 0%。

比較例 4

触媒 G の代わりに、トリエチルアルミニウム／水／アセチルアセトン をモル比 1／0.5／1 で混合して得た触媒の 0.1 M トルエン溶液を用いること以外は、実施例 12 記載の方法により合成例 2 で得たシリコーンエポキシド (1) を重合した。再沈殿操作の後、固形物は全く得られなかった。収率 0%。

比較例 5

触媒 B の代わりに、トリエチルアルミニウム／水／アセチルアセトン をモル比 1／0.5／1 で混合して得た触媒の 0.1 M トルエン溶液を用いること以外は、実施例 18 記載の方法によりグリシドールを重合した。再沈殿操作の後、固形物は全く得られなかった。収率 0%。

試験例

(油剤ゲル化能の評価)

従来のエポキシド重合触媒を用いて得られたステアリルグリシジルエーテル重合体(比較例1～2、数平均分子量1～4万)には、脂肪族系油剤のゲル化能は認められなかった。一方、本発明の高分子量のポリ(ステアリルグリシジルエーテル)は、ゲル化能を有することが判明した。各種油剤中に重量%のポリマーを添加し、100℃で10分加熱・溶解した。25℃に放冷後、油剤のゲル化の状況を目視にて評価した。○：ゲルを形成、△：著しく増粘、×：流動。

表1

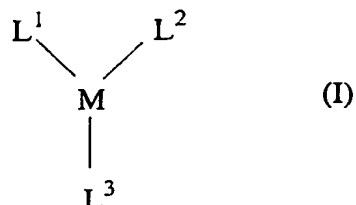
	流動パラフィン	ミリスチン酸	大豆油
実施例1のポリマー	○	○	○
実施例2のポリマー	○	○	○
実施例3のポリマー	○	○	○
実施例4のポリマー	△	△	△
実施例5のポリマー	×	×	×
比較例1のポリマー	×	×	×
比較例2のポリマー	×	×	×

産業上の利用可能性

本発明によれば、化粧品分野及び化学品分野において有用な高重合度ポリエーテルを容易に効率よく提供することができる。

請求の範囲

1. 一般式 (I) で表される希土類金属化合物及び還元性化合物の存在下、少なくとも1種の置換エポキシド (但しプロピレンオキシド及びエピハロヒドリンを除く) を開環重合するポリエーテルの製法。

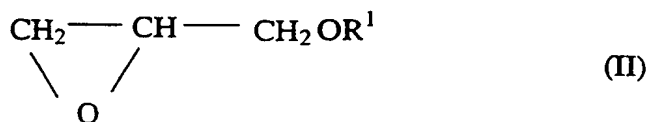


[式中、

M : Sc、Y 又はランタニドから選ばれる希土類元素を示す。

L^1, L^2, L^3 : 同一又は異なって、酸素結合性の配位子を示す。]

2. 置換エポキシドが、一般式 (II) で表される化合物である請求項1記載のポリエーテルの製法。



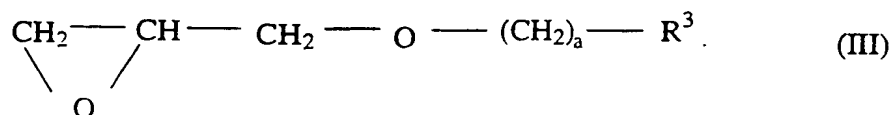
[式中、

R^1 : 置換基を有していてもよい炭素数1~500の炭化水素基を示すか、炭素数1~30のアシル基を示すか、炭素数1~30のアルキルスルホニル基もしくは炭素数6~30のアリールスルホニル基を示すか、又は $-(AO)_n-R^2$ で表わされる基を示す。

ここで R^2 は置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基、フルオロアルキル基、フルオロアルケニル基もしくは炭素数6~30のフルオロアリール基を示すか、又は珪素原子数1~50のシロキシシリル基を示す。Aは炭素数2~3の

アルキレン基を示す。nは1～1000の数を示す。]

3. 置換エポキシドが、一般式(III)で表わされる化合物である、請求項1記載のポリエーテルの製法。

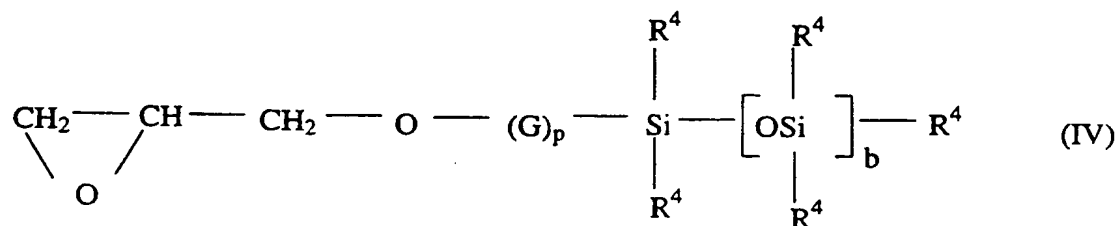


[式中、

R^3 ：置換基を有していてもよい炭素数1～30のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基又は炭素数6～30のフルオロアリール基を示す。

a：0～20の数を示す。]

4. 置換エポキシドが、一般式(IV)で表わされる化合物である、請求項1記載のポリエーテルの製法。



[式中、

R^4 ：同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基を示すか、又は珪素原子数1～200のシロキシ基を示す。

G：置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキレン基を示すか、又はアリーレン基を示す。

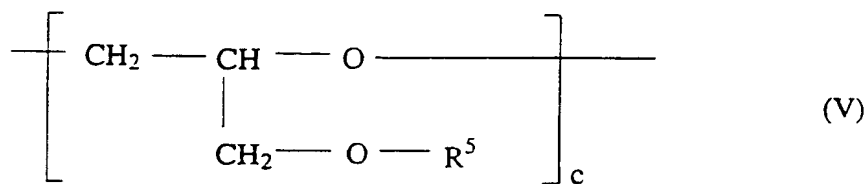
b：複数の数の平均値として1～500の数を示すか、又は単一の数として1～20の整数を示す。

p：0又は1の数を示す。]

5. 置換エポキシドが、グリシドールである、請求項1記載のポリエーテルの

製法。

6. 一般式 (V) で表わされるポリエーテル。

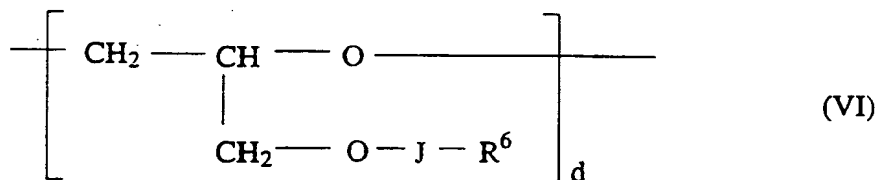


〔式中、

R^5 : 置換基を有していてもよい炭素数 8～50 の炭化水素基を示す。

c : 平均値が 150 以上の数を示す。〕

7. 一般式 (VI) で表わされるポリエーテル。



〔式中、

R^6 : 炭素数 2～30 のフルオロアルキル基を示す。

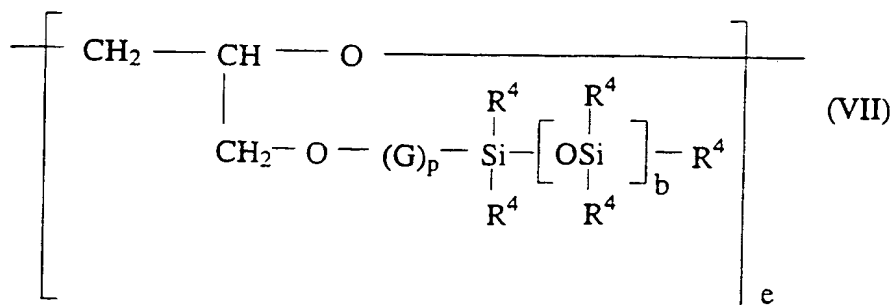
J : 炭素数 1～20 のアルキレン基を示す。

d : 平均値が 5 以上の数を示す。〕

8. R^6 基がパーフルオロアルキル基である請求項 7 記載のポリエーテル。

9. R^6 基において、少なくとも 1 個の末端基が $-\text{CF}_2\text{H}$ 基であり、且つ R^6 基から $-\text{CF}_2\text{H}$ 基を除いた残基が、パーフルオロアルキレン基である請求項 7 記載のポリエーテル。

10. 一般式 (VII) で表わされるポリエーテル。

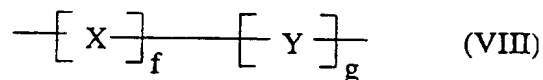


[式中、

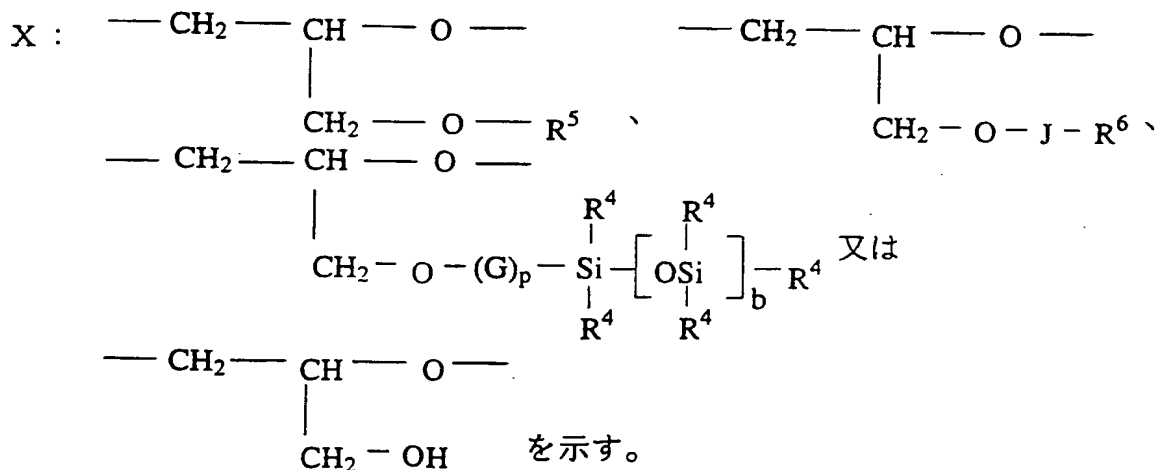
R^4 、 G 、 b 、 p ：請求項4記載の意味を示す。

e ：平均値が5以上の数を示す。]

11. 一般式(VIII)で表わされるポリエーテル。



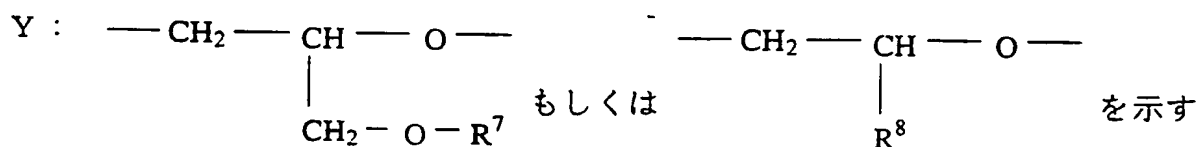
[式中、



ここで、 R^5 は請求項6記載の意味を示す。

R^6 、 J は請求項7の意味を示す。

R^4 、 G 、 b 、 p は請求項4記載の意味を示す。



か、Xで表わされる基を示す（但しXとYが同一の場合を除く）か、又は置換エポキシド以外のアニオン重合性モノマー由来の基を示す。この場合においてYは複数の種類であってもよい。

ここで、R⁷は炭素数1～7の炭化水素基を示すか、又はトリアルキル（アルキル基は炭素数1～4）シリル基を示す。

R⁸は水素原子を示すか、又は炭素数1～22の炭化水素基もしくはハロゲン置換炭化水素基を示す。

f : Xが $\text{---CH}_2\text{---CH---O---}$ $\text{---CH}_2\text{---CH---O---}$
 $\quad \quad \quad |$ $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---O---R}^5$ 又は $\text{CH}_2\text{---OH}$ の
 場合、150以上の数を示し、Xがそれ以外の基の場合5以上の数を示す。

g : 5以上の数を示す。]

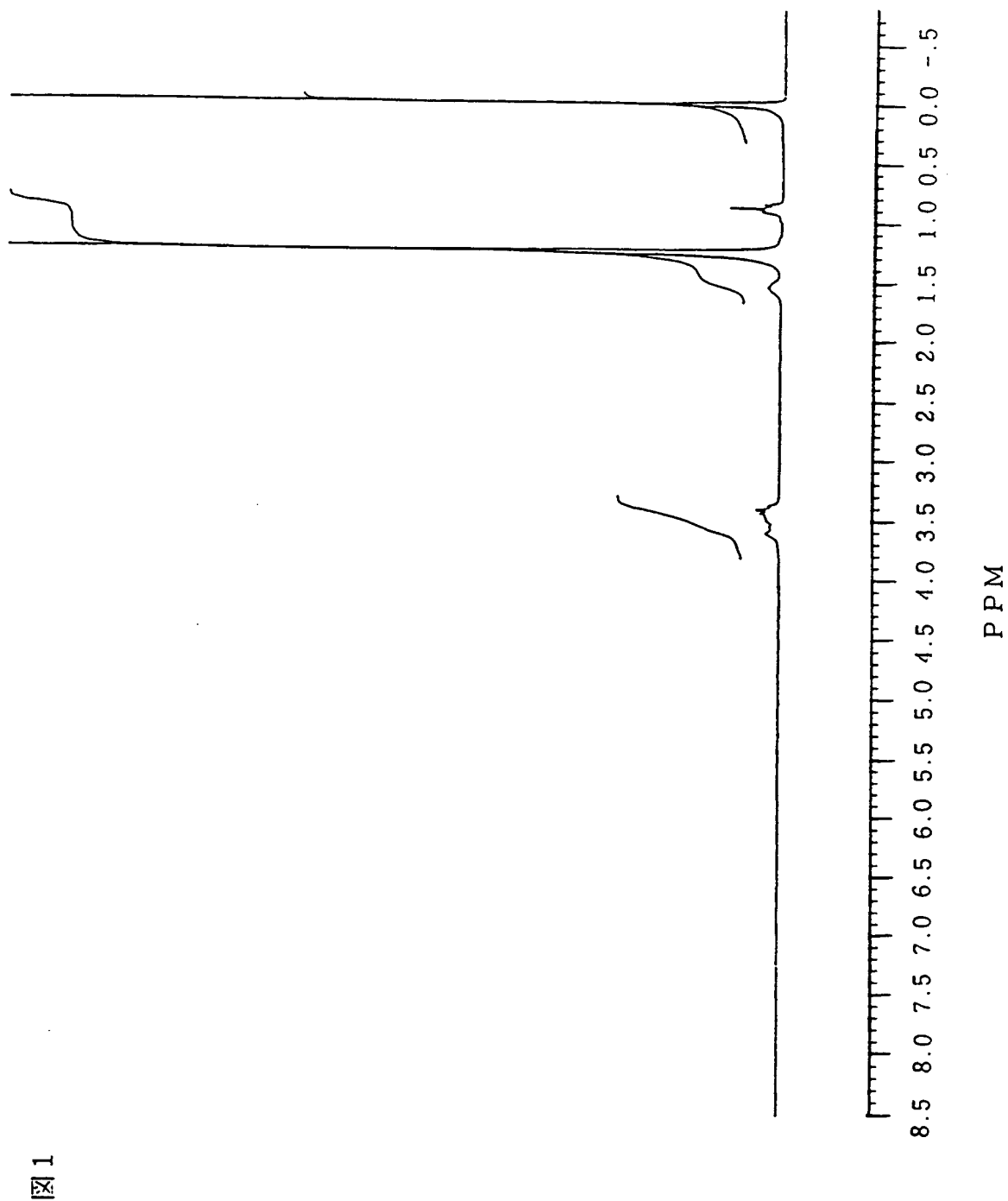


Fig 1

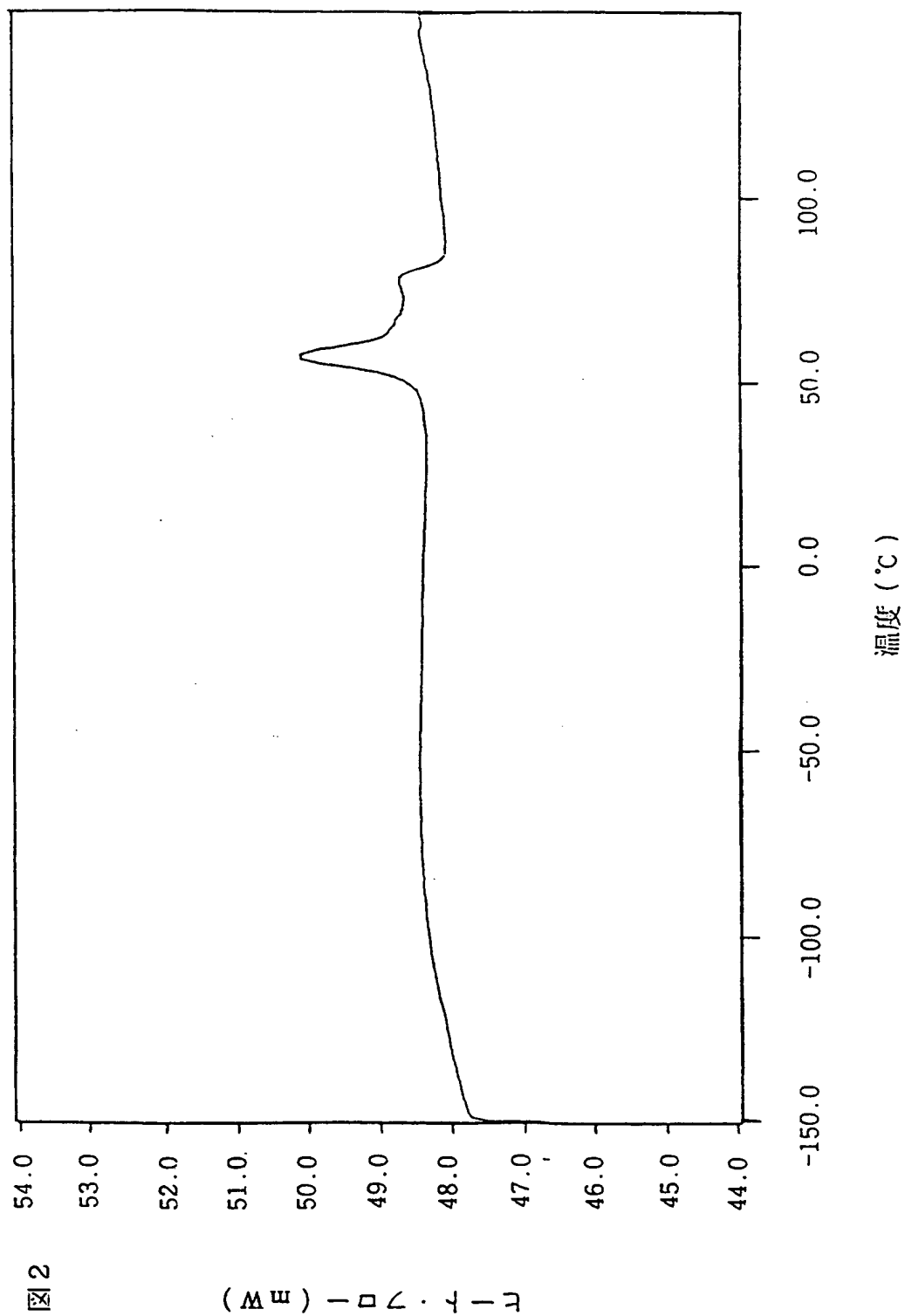


图 2

(W) - 70 - 1 - 2

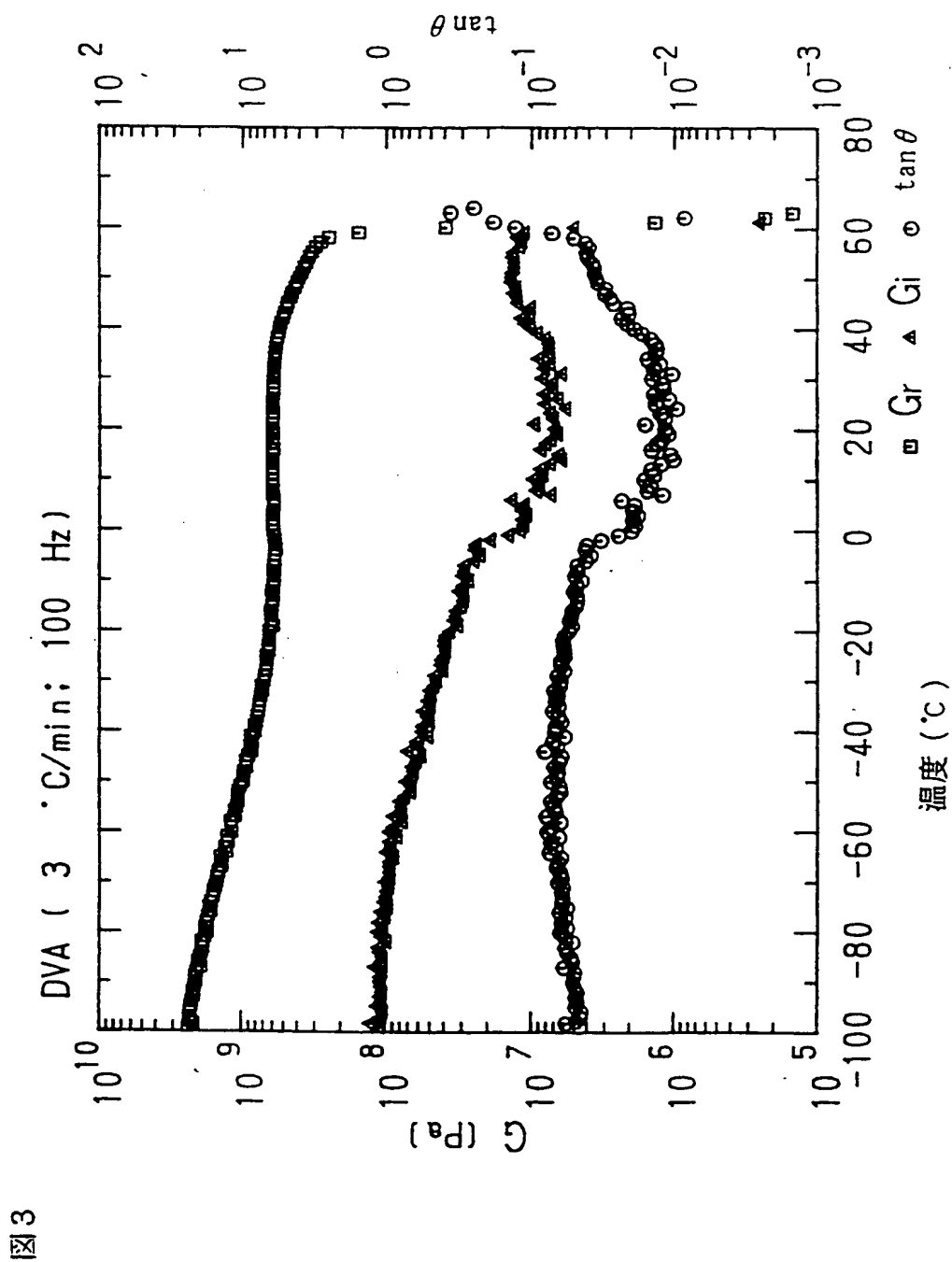


図3

图 4

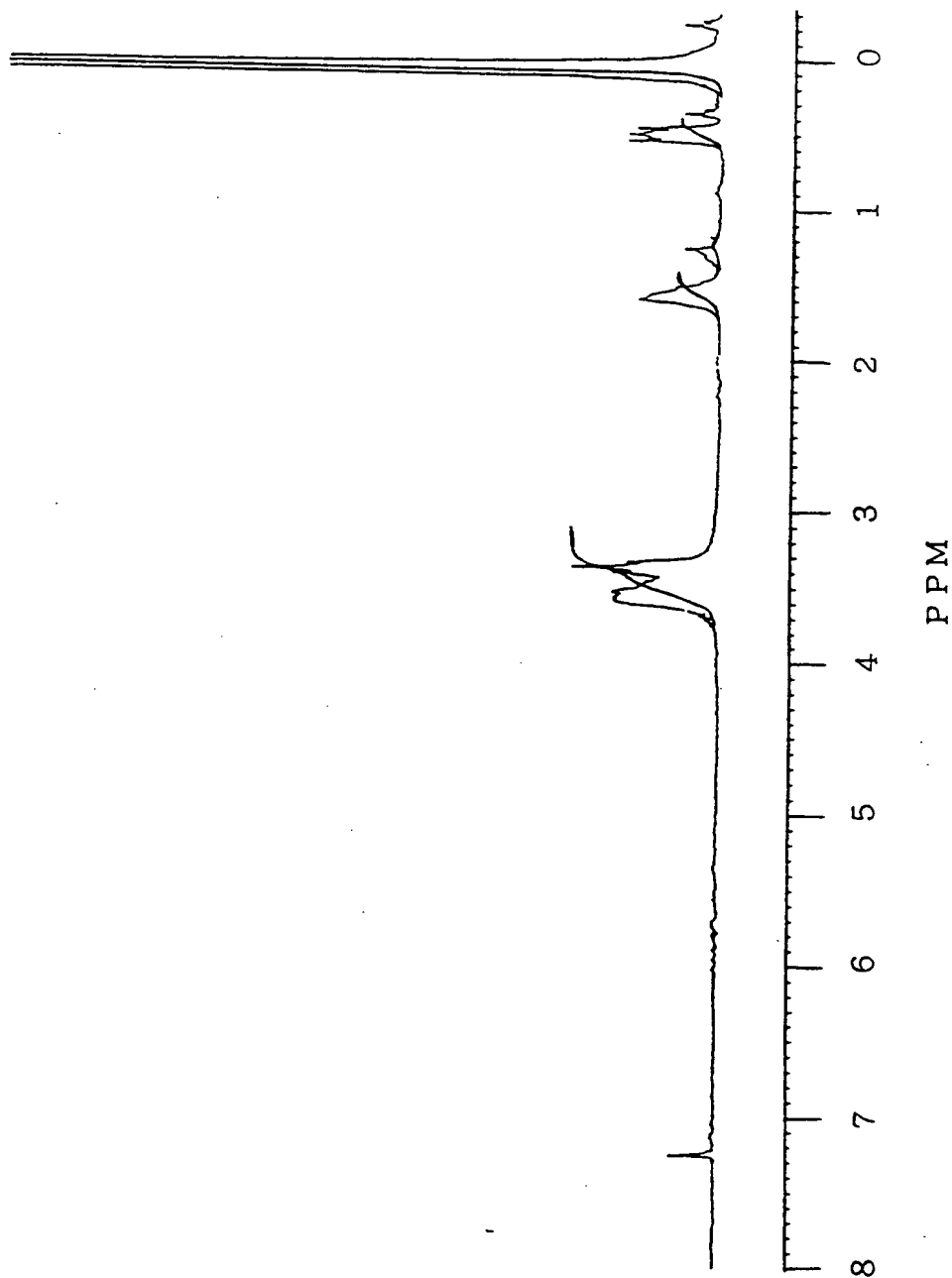
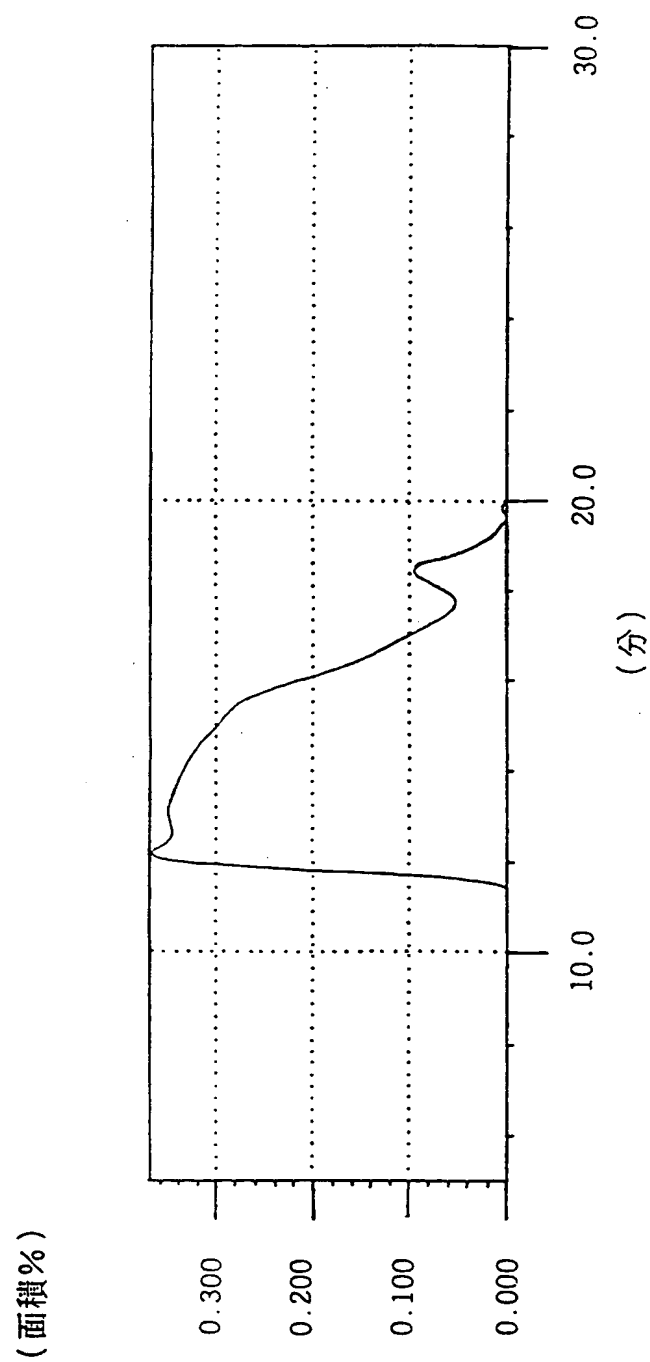


図 5



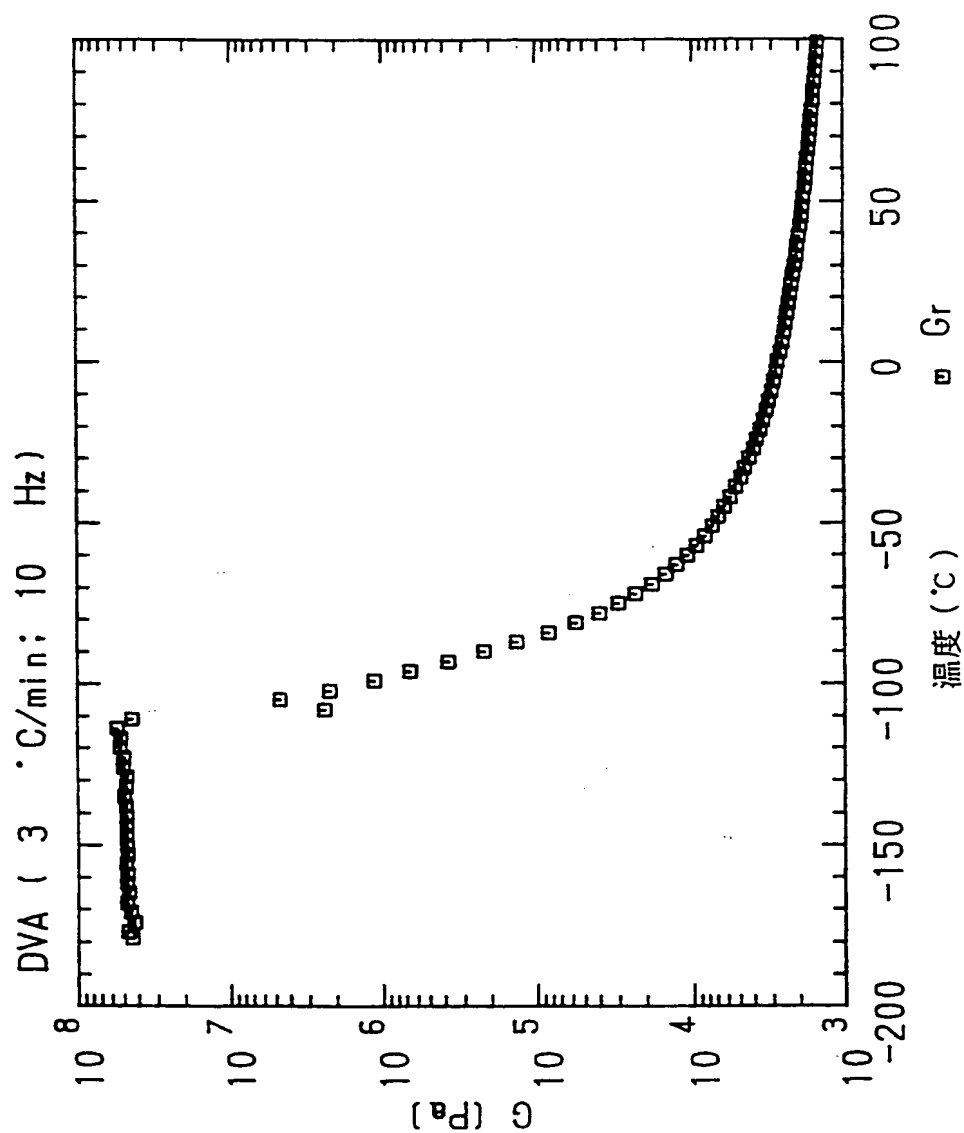


図 6

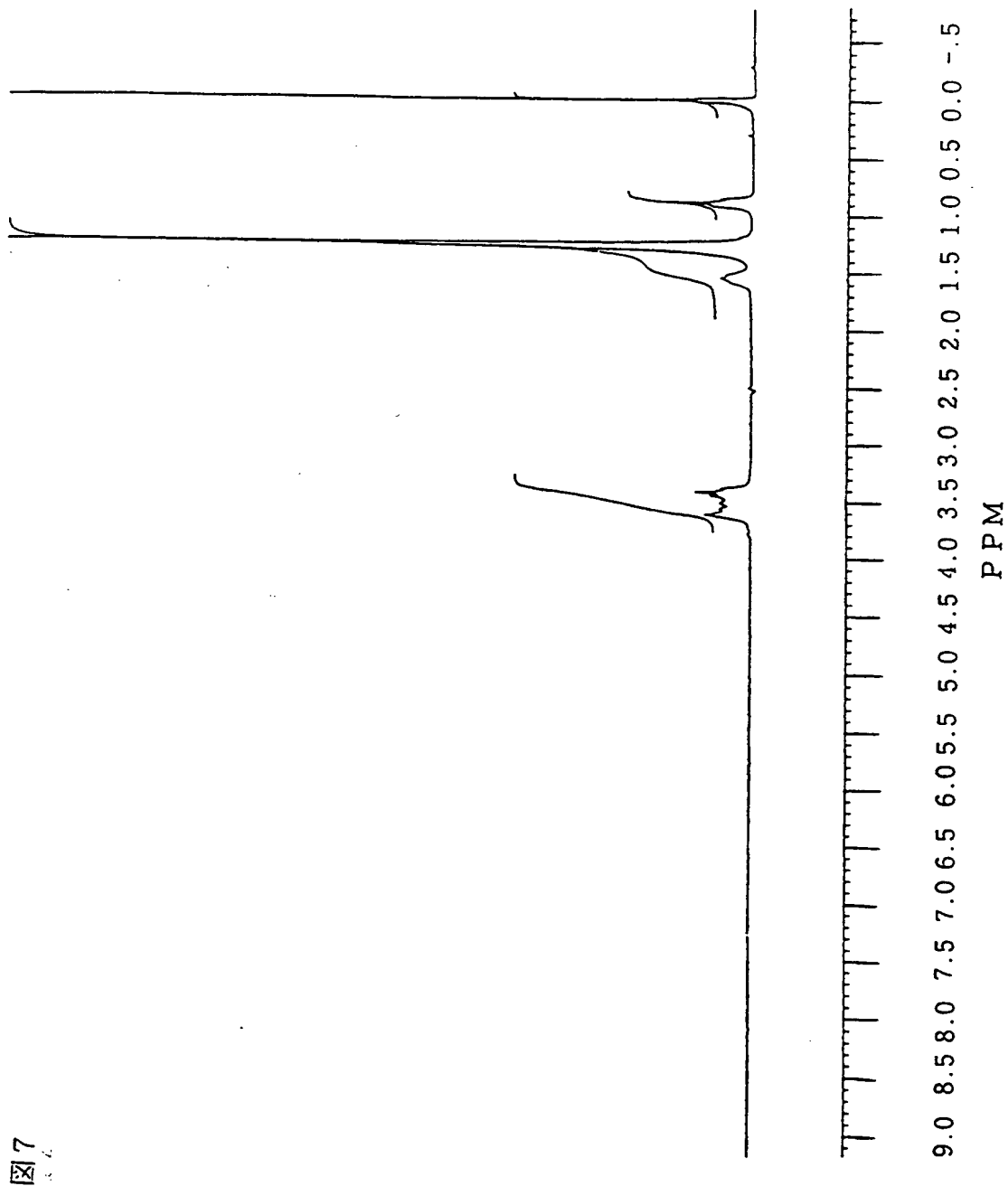


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08G65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08G65/00-65/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS on-line

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 7-109351, A (Sagami Chemical Research Center.), 25 April, 1995 (25. 04. 95), Claims (Family: none)	6, 11 1-5, 7-10
X A	JP, 62-174229, A (The BF Goodrich Co.), 8 June, 1993 (08. 06. 93), Claims & US, 4680358, A	7, 11 1-5, 7-10
X A	JP, 60-4568, A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 11 January, 1985 (11. 01. 85), Claims & US, 4497861, A	6, 10 1-5, 7-9, 11
A	YIFENG ZHANG, XIANHAI CHEN, ZHIQUAN SHEN "RING OPENING POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXYDE BY THE Y(P ₂₀₄) ₃ -Al(i-Bu) ₃ -H ₂ O CATALYST" INORGANICA CHIMICA ACTA, 155 (1989) p.263-265	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 April, 1999 (26. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
11 May, 1999 (11. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00687

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HAJIME YASUDA, EIJI IHARA "RARE EARTH METAL INITIATED POLYMERIZATIONS OF POLAR AND NONPOLAR MONOMERS TO GIVE HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMERS WITH EXTREMELY NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION" MACROMOL. CHEM. PHYS. 196 (1995) P.2417-2441	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00687

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter common to claims 1 to 5 is a process for producing a polymer of a substituted oxirane. On the other hand, claims 6, 7-9, 10, and 11 pertain to different substituted-oxirane polymers, i.e., to compounds which do not necessitate any of the specific processes described in claims 1 to 5.

Since the substituted oxirane compounds themselves are not special technical matters, there is no matter common to all claims. There is no other common matters. Consequently, any technical relationship as defined in Rule 13 of the Regulations under the PCT cannot be found among those related inventions.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report ~~report~~ covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00687

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

In conclusion, it is obvious that claims 1 to 11 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C 08 G 65 / 10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C 08 G 65 / 00 - 65 / 32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS on-line

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 7-109351, A (財団法人相模中央化学研究所) 25. 4月. 1995 (25. 04. 95), 特許請求の範囲 (フ ァミリー無し)	6, 11 1-5, 7-10
X A	JP, 62-174229, A (ザ ビー. エフ. グッドリッチ カンパニー) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 特許請 求の範囲 & US, 4680358, A	7, 11 1-5, 7-10
X A	JP, 60-4568, A (ミネソタ・マイニング・アンド ・マニファクチュアリング・コンパニー) 11. 1月. 1985 (11. 01. 85), 特許請求の範囲 & US, 449786 1, A	6, 10 1-5, 7-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 04. 99

国際調査報告の発送日

11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

4 J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	YIFENG ZHANG, XIANHAI CHEN, ZHIQUAN SHEN "RING OPENING POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXYDE BY THE $Y(P_{204})_3-Al(i-Bu)_3-H_2O$ CATALYST" INORGANICA CHIMICA ACTA, 155(1989) p. 263-265	1-11
A	HAJIME YASUDA, EIJI IHARA "RARE EARTH METAL INITIATED POLYMERIZATIONS OF POLAR AND NONPOLAR MONOMERS TO GIVE HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYMERS WITH EXTREMELY NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION" MACROMOL. CHEM. PHYS. 196(1995) p. 2417-2441	1-11

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5に共通の事項は、置換オキシラン重合体の製造方法である。しかるに請求の範囲6, 7-9, 10, 11は、それぞれ、互いに異なる置換オキシラン重合体、即ち化合物の発明であり、請求の範囲1-5に記載の特定の製造方法を使用するものではない。置換オキシラン化合物自体は特別な技術的事項でないから、請求の範囲全てに共通の事項はなく、その他の共通の事項も存在しないので、それらの相関する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。
結局、請求項1-11は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(1)) (1998年7月)